Thermodynamique chimique – Chapitre 1

Thermochimie du premier principe – TD

Exercice 1 : Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac est produit industriellement en faisant réagir du diazote et du dihydrogène selon la réaction :

$$\mathrm{N_{2(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}} = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}}.$$

Cet équilibre est réalisé dans des proportions stœchiométriques de façon isotherme à la température $T = 450°\mathrm{C}$ et de façon isobare à la pression $P = 250\,\mathrm{bar}$.

On rappelle que l'ammoniac a une masse molaire $M_{\mathrm{NH_3}} = 17{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, et que son enthalpie standard de formation à 25°C est $\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{NH_{3(g)}}} = -46{,}1\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham dans cet exercice.

1. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

2. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 450°C.

3. En déduire si la réaction est exothermique ou endothermique.

4. Calculer l'énergie libérée lors de la synthèse de 1 kg d'ammoniac.

Correction :

1. L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que l'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température, en l'absence de changement d'état.

2. Comme $\mathrm{O_{2(g)}}$ et $\mathrm{N_{2(g)}}$ correspondent aux états standards de référence de ces éléments, leurs enthalpies standards de formation sont nulles.

L'enthalpie standard de réaction est alors donnée par la loi de Hess dans le cadre de l'approximation d'Ellingham : $\Delta_\mathrm{r}H^\circ(T = 450°\mathrm{C}) \approx \Delta_\mathrm{r}H^\circ(T = 25°\mathrm{C}) = 2\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{NH_{3(g)}}} = -92{,}2\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

3. Comme $\Delta_\mathrm{r}H^\circ(T = 450°\mathrm{C}) < 0$, la réaction est exothermique.

4. La réaction étant isobare, l'énergie libérée pour un avancement final ξ_f est : $E_\mathrm{lib} = -Q = -\Delta H = -\xi_\mathrm{f}\,\Delta_\mathrm{r}H^\circ$.

On réalise un tableau d'avancement avec des proportions stœchiométriques :

	$\mathrm{N_{2(g)}}$	+	$3\,\mathrm{H_{2(g)}}$	$\longrightarrow$	$2\,\mathrm{NH_{3(g)}}$
$t = 0$	n_0		$3\,n_0$		0
t_f	$n_0 - \xi_\mathrm{f}$		$3\,n_0 - 3\,\xi_\mathrm{f}$		$2\,\xi_\mathrm{f} = \dfrac{m_{\mathrm{NH_3}}}{M_{\mathrm{NH_3}}}$

On en déduit l'avancement final : $\xi_\mathrm{f} = \dfrac{m_{\mathrm{NH_3}}}{2\,M_{\mathrm{NH_3}}}$, d'où : $E_\mathrm{lib} = -\dfrac{m_{\mathrm{NH_3}}}{2\,M_{\mathrm{NH_3}}}\,\Delta_\mathrm{r}H^\circ = 2{,}71.10^3\,\mathrm{kJ}$.

Exercice 2 : Synthèse de l'acide sulfurique

Une étape de la synthèse industrielle de l'acide sulfurique est l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre :

$$2\,\mathrm{SO_{2(g)}} + \mathrm{O_{2(g)}} = 2\,\mathrm{SO_{3(g)}}.$$

Cette réaction est réalisée sous une pression de 1 bar à la température $T = 700\,\mathrm{K}$.

On donne les enthalpies standards de formation à 298 K et les capacités thermiques molaires à pression constante :

	$SO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$	$N_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-297	0	-396	0
$C^\circ_{P,m}$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	39,9	29,4	50,7	29,1

1. Pourquoi les enthalpies standards de formation de $O_{2(g)}$ et $N_{2(g)}$ sont-elles nulles ?

2. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K pour cette réaction d'oxydation.

L'enthalpie standard de réaction à 700 K est $\Delta_r H^\circ(T = 700\,K) = -201\,kJ \cdot mol^{-1}$.

3. Quelle approximation est vérifiée ?

Un réacteur contient initialement 10 moles de SO_2 et 50 moles d'air (composé à 80% de N_2 et à 20% de O_2) à la température de 700 K, et on obtient à l'équilibre 9,0 moles de SO_3.

4. Donner l'avancement de la réaction et la composition du système à l'équilibre.

5. En supposant que le réacteur est monobare et adiabatique, déterminer la température finale du système.

Correction :

1. $O_{2(g)}$ et $N_{2(g)}$ correspondent aux états standard de référence de ces éléments, leurs enthalpies standards de formation sont donc nulles.

2. L'application de la loi de Hess donne : $\Delta_r H^\circ(T = 298\,K) = 2\,\Delta_f H^\circ_{SO_{3(g)}} - 2\,\Delta_f H^\circ_{SO_{2(g)}} = -198\,kJ \cdot mol^{-1}$.

3. Comme $\Delta_r H^\circ(T = 700\,K) \approx \Delta_r H^\circ(T = 298\,K)$, l'approximation d'Ellingham est vérifiée.

4. On réalise un tableau d'avancement :

	$2\,SO_{2(g)}$	+	$O_{2(g)}$	=	$2\,SO_{3(g)}$
$t = 0$	10		$50 \times 0{,}2 = 10$		0
$t_{éq}$	$10 - 2\,\xi_{éq}$		$10 - \xi_{éq}$		$2\,\xi_{éq} = 9{,}0$

L'avancement à l'équilibre est donc : $\xi_{éq} = \dfrac{9{,}0}{2} = 4{,}5\,mol$.

Le système est alors constitué de $n_{éq,SO_2} = 1{,}0\,mol$ de SO_2, $n_{éq,O_2} = 5{,}5\,mol$ de O_2, $n_{éq,SO_3} = 9{,}0\,mol$ de SO_3, et $n_{éq,N_2} = 50 \times 0{,}8 = 40\,mol$ de N_2 qui n'ont pas réagi.

5. Pour une transformation monobare et adiabatique, l'application du premier principe de la thermodynamique donne : $Q = \Delta H = 0$, soit : $\xi_{éq}\,\Delta_r H^\circ(T = 700\,K) + \left[n_{éq,SO_2}\,C^\circ_{P,m,SO_2} + n_{éq,O_2}\,C^\circ_{P,m,O_2} + n_{éq,SO_3}\,C^\circ_{P,m,SO_3} + n_{éq,N_2}\,C^\circ_{P,m,N_2}\right](T_{éq} - T) = 0$,

d'où : $T_{éq} = T - \dfrac{\xi_{éq}\,\Delta_r H^\circ(T = 700\,K)}{n_{éq,SO_2}\,C^\circ_{P,m,SO_2} + n_{éq,O_2}\,C^\circ_{P,m,O_2} + n_{éq,SO_3}\,C^\circ_{P,m,SO_3} + n_{éq,N_2}\,C^\circ_{P,m,N_2}} = 1{,}2.10^3\,K.$

Exercice 3 : Dissolution exothermique

On s'intéresse à la réaction de dissolution du sulfate de magnésium $MgSO_{4(s)}$:

$$MgSO_{4(s)} = Mg^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

dont l'enthalpie standard de réaction à température ambiante est $\Delta_r H^\circ = -91{,}2\,kJ \cdot mol^{-1}$.

Dans un bécher en verre de masse $m_b = 100\,g$, on introduit $V_0 = 200\,mL$ d'eau distillée, puis on ajoute une masse $m_{MgSO_4} = 10\,g$ de sulfate de magnésium qui se dissout rapidement en agitant.

1. Estimer la variation de température ΔT du système au cours de la dissolution, en précisant les hypothèses réalisées.

On donne :

- la capacité thermique massique de l'eau : $c_e = 4{,}18\,kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$;
- la capacité thermique massique du verre : $c_v = 0{,}72\,kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$;
- la masse molaire du sulfate de magnésium : $M_{MgSO_4} = 120{,}4\,g \cdot mol^{-1}$.

Correction :

1. En supposant que le système {bécher + eau + $MgSO_4$} est monobare et qu'il subit une transformation adiabatique en négligeant les échanges thermiques avec le milieu extérieur, l'application du premier principe de la thermodynamique donne : $\Delta H = Q = 0$.

En négligeant la capacité thermique du sulfate de magnésium devant celle de l'eau et du verre comme sa masse est bien plus faible, on peut exprimer : $\Delta H = \xi_f \Delta_r H^\circ + C^\circ_{P,\text{système}} \Delta T = \xi_f \Delta_r H^\circ + (m_b c_v + \rho_{eau} V_0 c_e) \Delta T$, avec l'avancement final de la réaction donné par un tableau d'avancement : $\xi_f = n_{MgSO_4,i} = \dfrac{m_{MgSO_4}}{M_{MgSO_4}}$, soit : $\dfrac{m_{MgSO_4}}{M_{MgSO_4}} \Delta_r H^\circ + (m_b c_v + \rho_{eau} V_0 c_e) \Delta T = 0$, d'où finalement : $\Delta T = -\dfrac{m_{MgSO_4} \Delta_r H^\circ}{M (m_b c_v + \rho_{eau} V_0 c_e)} = 8{,}3°C$.

Exercice 4 : Mesure expérimentale d'une enthalpie standard de réaction

En présence d'ions hydroxyde $HO^-_{(aq)}$, l'aluminium métallique $Al_{(s)}$ est oxydé quantitativement en ion $Al(OH)^-_{4(aq)}$, et on observe un dégagement de dihydrogène gazeux. Afin de déterminer l'enthalpie standard de cette réaction d'oxydation, on réalise le protocole expérimental suivant :

- on verse une solution concentrée de soude dans un calorimètre ;
- on immerge une résistance électrique $R = 10\,\Omega$ dans la solution, ainsi qu'un thermomètre électronique ;
- on ajoute une masse $m_{Al} = 22\,mg$ d'aluminium métallique dans le calorimètre, et on observe expérimentalement une élévation de température $\Delta T_1 = 0{,}62°C$ à l'intérieur du calorimètre ;
- lorsque l'oxydation est terminée, on fait circuler une intensité constante $I = 0{,}52\,A$ dans la résistance pendant un intervalle de temps $\tau = 60\,s$, et on observe expérimentalement une élévation de température $\Delta T_2 = 0{,}32°C$ à l'intérieur du calorimètre.

On donne la masse molaire de l'aluminium : $M_{Al} = 27{,}0\,g \cdot mol^{-1}$.

1. Donner l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction de l'aluminium métallique en présence d'ions hydroxyde, en prenant un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour l'aluminium.

2. En supposant que la capacité thermique du système {calorimètre + solution + instruments} ne varie pas au cours de l'expérience, déterminer l'enthalpie standard de la réaction d'oxydation en précisant la démarche et les hypothèses réalisées.

Correction :

1. En faisant intervenir le couple de l'eau pour prendre en compte le dégagement de dihydrogène, les deux demi-équations électroniques sont :

- $Al_{(s)} + 4\,HO^-_{(aq)} = Al(OH)^-_{4(aq)} + 3\,e^-$;
- $2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = H_{2(g)}$;

d'où : $2\,Al_{(s)} + 8\,HO^-_{(aq)} + 6\,H^+_{(aq)} = 2\,Al(OH)^-_{4(aq)} + 3\,H_{2(g)}$, et on en déduit l'équation-bilan en milieu basique après simplification : $Al_{(s)} + HO^-_{(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} = Al(OH)^-_{4(aq)} + \dfrac{3}{2}\,H_{2(g)}$.

2. L'expérience est composée de deux étapes : l'échauffement dû à la réaction chimique, puis l'échauffement dû à la circulation d'un courant électrique.

Pour la première étape, en supposant que le système est monobare et qu'il subit une transformation adiabatique, l'application du premier principe de la thermodynamique donne : $\Delta H_1 = Q_1 = 0$. En négligeant la capacité thermique de l'aluminium métallique, on peut exprimer : $\Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^\circ + C_{P,\text{système}} \Delta T_1$, avec l'avancement final de la réaction donné par un tableau d'avancement où la soude est en excès : $\xi_f = n_{Al} = \dfrac{m_{Al}}{M_{Al}}$, soit : $\dfrac{m_{Al}}{M_{Al}} \Delta_r H^\circ + C_{P,\text{système}} \Delta T_1 = 0$, d'où : $\Delta_r H^\circ = -\dfrac{M_{Al} C_{P,\text{système}} \Delta T_1}{m_{Al}}$.

La seconde étape permet de déterminer la capacité thermique du système. Comme le système reçoit uniquement un travail électrique, l'application du premier principe de la thermodynamique donne : $\Delta H_2 = W_{élec} = R I^2 \tau$, avec $\Delta H_2 = C_{P,\text{système}} \Delta T_2$, soit : $C_{P,\text{système}} \Delta T_2 = R I^2 \tau$, d'où : $C_{P,\text{système}} = \dfrac{R I^2 \tau}{\Delta T_2}$.

On obtient finalement : $\Delta_r H^\circ = -\dfrac{M_{Al} R I^2 \tau \Delta T_1}{m_{Al} \Delta T_2} = -3{,}9.10^5\,J \cdot mol^{-1}$.